

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-293366

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl.

B01J 20/08  
B01D 53/94  
B01J 20/34  
B01J 23/58  
B01J 29/068  
B01J 29/072  
F01N 3/08  
F01N 3/10  
F01N 3/18  
F01N 3/24  
F01N 3/28

(21)Application number : 2000-116026

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV LAB INC

(22)Date of filing : 18.04.2000

(72)Inventor : TANAKA TOSHIYUKI  
YAMAZAKI KIYOSHI  
TAKAHASHI NAOKI

(54) SO<sub>x</sub> ABSORBENT AND EXHAUST GAS CLEANING CATALYST USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an SO<sub>x</sub> absorbent holding a high specific surface area even if used at a high temperature, having high heat resistance, excellent in SO<sub>x</sub> absorbability, easy to decompose absorbed SO<sub>x</sub> and capable of being enhanced in regeneration properties and to also provide an exhaust gas cleaning catalyst comprising a combination of the SO<sub>x</sub> absorbent with an NO<sub>x</sub> occluding and reducing catalyst, an NO<sub>x</sub> selective reducing catalyst and a hydrocarbon oxidizing catalyst and capable of especially suppressing 'sulfur poisoning deterioration'.

SOLUTION: The SO<sub>x</sub> absorbent is constituted by supporting a noble metal (e.g.; 'Pt') on a carrier being an oxide substantially having a spinel structure as a crystal structure and having a composition of MgO.nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wherein, n is 0.8-1.1. The exhaust gas cleaning catalyst comprises a combination of the SO<sub>x</sub> absorbent with the NO<sub>x</sub> occluding and reducing catalyst, the NO<sub>x</sub> selective reducing catalyst and the hydrocarbon oxidizing catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-293366

(P2001-293366A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 J 20/08		B 0 1 J 20/08	C 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		20/34	H 4 D 0 4 8
B 0 1 J 20/34		23/58	Z A B A 4 G 0 6 6
23/58	Z A B	29/068	A 4 G 0 6 9
29/068		29/072	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-116026 (P2000-116026)

(22) 出願日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 田中 寿幸

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 山崎 清

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100099195

弁理士 宮越 典明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 S O x 吸収材およびそれを用いた排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 高温下での使用においても高比表面積を保持し、高耐熱性を有し、しかも、S O x の吸収性に優れ、かつ吸収したS O x が分解しやすく、再生性を高めることができるS O x 吸収材を提供する。また、該S O x 吸収材と、N O x 吸蔵還元触媒、N O x 選択還元触媒、炭化水素酸化触媒とを組み合わせた触媒であって、特に、“硫黄被毒劣化”を抑制することができる排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 結晶構造として、実質的にスピネル構造を有する酸化物であり、組成がM g O · n A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (但し、n は0. 8 以上で1. 1 未満である) からなる担体に、貴金属(例えば“P t”)を担持してなるS O x 吸収材。該S O x 吸収材と、N O x 吸蔵還元触媒、N O x 選択還元触媒、炭化水素酸化触媒とを組み合わせた排ガス浄化用触媒。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 結晶構造として、実質的にスピネル構造を有する酸化物であり、組成が  $MO \cdot nAl_2O_3$  (但し、 $n$  は 0.8 以上 1.1 未満、 $M$  はアルカリ土類金属である) からなる担体に貴金属を担持してなることを特徴とする  $SO_x$  吸収材。

**【請求項 2】** 前記  $SO_x$  吸収材は、排ガス中の酸素濃度が該排ガス中の被酸化成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気において、排ガス中の  $SO_x$  を吸収することを特徴とする請求項 1 に記載の  $SO_x$  吸収材。

**【請求項 3】** 前記  $MO \cdot nAl_2O_3$  において、 $M$  は  $Mg$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の  $SO_x$  吸収材。

**【請求項 4】** 前記担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素から選ばれる少なくとも一種からなる元素を担持してなることを特徴とする請求項 1 に記載の  $SO_x$  吸収材。

**【請求項 5】** 750℃ のリッチ雰囲気における再生処理により、70% 以上の  $SO_x$  吸収能力を回復し得ることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の  $SO_x$  吸収材。

**【請求項 6】** 請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載の  $SO_x$  吸収材と  $NO_x$  吸蔵還元触媒とを有してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

**【請求項 7】** 請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載の  $SO_x$  吸収材と  $NO_x$  選択還元触媒とを有してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

**【請求項 8】** 請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載の  $SO_x$  吸収材と炭化水素酸化触媒とを有してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、 $SO_x$  吸収材およびそれを用いた排ガス浄化用触媒に関する。特に、高温下での使用においても高比表面積を保持し、高耐熱性を有し、しかも、 $SO_x$  の吸収性に優れ、かつ吸収した  $SO_x$  が分解しやすく、再生性を高めることができる  $SO_x$  吸収材に関し、また、この  $SO_x$  吸収材を用いた排ガス浄化用触媒であって、特に「硫黄被毒劣化」を抑制し得る排ガス浄化用触媒に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 酸素過剰下における排ガス浄化用触媒として、 $NO_x$  吸蔵還元触媒、 $NO_x$  選択還元触媒および炭化水素酸化触媒が実用化されている。これら触媒の使用に際して、硫黄成分の共存下における「硫黄被毒劣化抑制」が重要な課題となっている。

**【0003】**  $NO_x$  吸蔵還元触媒では、該触媒中の  $NO_x$  吸蔵材元素と排ガス中の硫黄成分とが反応して、分解されにくい硫酸塩を生成し、このため、 $NO_x$  吸蔵能力

が低下するという問題が生じる。また、 $NO_x$  選択還元触媒および炭化水素酸化触媒では、貴金属が硫黄被毒を受けるといった問題や、排ガス中の硫黄成分を酸化することにより生成するサルフェートが排出されるという問題が生じる。これらの硫黄成分による劣化を抑制する手段の一つとして、 $SO_x$  吸収材の利用が提案されている。

**【0004】**  $SO_x$  吸収材としては、“ $Mg-Al$  複合酸化物”を利用したものが知られている。例えば、特開平 11-319481 号公報には、「 $MgO \cdot Al_2O_3$  を含む  $SO_x$  吸収材であって、 $MgO$  の  $Al_2O_3$  に対するモル比が 1.1 : 1 以上を有し、かつ化学量論的過剰量で存在する  $MgO$  が均等に高度に分散している  $SO_x$  吸収材」について記載されており、また、特公平 5-66889 号公報にも、“ $Mg-Al$  複合酸化物”を使用することが記載されている。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** 上記従来技術の  $SO_x$  吸収材は、 $SO_x$  吸収成分として、遊離した  $MgO$  を含む(前掲の特開平 11-319481 号公報参照)。この場合、 $SO_x$  の吸収には有利であるが、 $SO_x$  を分解し、再生させることが困難である。また、高温下での使用において、比表面積が低下し、耐熱性が低いという問題点も有している。

**【0006】** 本発明は、前記問題点を解消することを目的とし、特に、高温下での使用においても高比表面積を保持し、高耐熱性を有し、しかも、 $SO_x$  の吸収性に優れ、かつ吸収した  $SO_x$  が分解しやすく、再生性を高めることができる  $SO_x$  吸収材を提供することを目的とする。また、本発明は、上記  $SO_x$  吸収材と、 $NO_x$  吸蔵還元触媒、 $NO_x$  選択還元触媒または炭化水素酸化触媒とを組み合わせた排ガス浄化触媒であって、これら触媒の、特に「硫黄被毒劣化」を抑制することができる排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

**【0007】**

**【課題を解決する手段】** 本発明に係る  $SO_x$  吸収材は、結晶構造として、実質的にスピネル構造を有する酸化物であり、組成が  $MO \cdot nAl_2O_3$  (但し、 $n$  は 0.8 以上 1.1 未満、 $M$  はアルカリ土類金属である) からなる担体に貴金属を担持してなることを特徴とし(請求項 1)、これにより、前記目的とする  $SO_x$  吸収材を提供することができる。

**【0008】** また、前記請求項 1 の  $SO_x$  吸収材は、排ガス中の酸素濃度が該排ガス中の被酸化成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気において、排ガス中の  $SO_x$  を吸収するという特性を有するものである(請求項 2)。

**【0009】** さらに、請求項 1 の  $SO_x$  吸収材において、前記  $MO \cdot nAl_2O_3$  中の  $M$  は “ $Mg$ ” であることが好ましい(請求項 3)。また、請求項 1 の前記担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素から

選ばれる少なくとも一種からなる元素を担持させること(請求項4)、すなわち、請求項1の前記担体に、貴金属以外に、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素から選ばれる少なくとも一種からなる元素を担持させることが好ましく、これにより、“SO<sub>x</sub>吸収温度域の拡大”“SO<sub>x</sub>吸収量の増大”という作用効果が生じる。

【0010】前記請求項1～請求項4のSO<sub>x</sub>吸収材は、750℃のリッチ雰囲気における再生処理により、70%以上のSO<sub>x</sub>吸収能力を回復するという特性を有するものである(請求項5)。

【0011】一方、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、前記請求項1～請求項5のいずれかに記載のSO<sub>x</sub>吸収材と、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒、NO<sub>x</sub>選択還元触媒または炭化水素酸化触媒とを有してなることを特徴とし(請求項6～請求項8)、これにより、特に“硫黄被毒劣化”を抑制することができる排ガス浄化用触媒を提供することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について、作用効果を含めて具体的に説明する。

【0013】(本発明に係るSO<sub>x</sub>吸収材の実施の形態)まず、SO<sub>x</sub>吸収材について説明すると、本発明に係るSO<sub>x</sub>吸収材は、前記したように、実質的にスピネル構造を有する酸化物であり、組成がMO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(但し、nは0.8以上1.1未満、Mはアルカリ土類金属である)からなる担体を用い、該担体に貴金属を担持させたことを特徴とする。担持させた貴金属は、排ガス中のSO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>から、SO<sub>3</sub>あるいはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を生成させる反応の触媒となる。そして、この反応により生成されたSO<sub>3</sub>あるいはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、SO<sub>x</sub>吸収材に吸収されるものである。

【0014】ここで、“実質的にスピネル構造を有する”とは、大部分がスピネル構造からなり、遊離のアルカリ土類金属酸化物を実質的に含まない構成を意味し、具体的には、XRDによる構造解析の結果、スピネル以外は、極微量検出または未検出であることを意味する。

【0015】このように、担体として“実質的にスピネル構造を有する酸化物であり、組成がMO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(但し、nは0.8以上1.1未満、Mはアルカリ土類金属である)からなる担体”であって、遊離のアルカリ土類金属酸化物を実質的に含まない構成とすることで、SO<sub>x</sub>吸収サイトを高分散化させ、かつ、耐熱性を高めることができる。また、吸収したSO<sub>x</sub>が分解しやすく、再生性を高めることができる。

【0016】前記組成“MO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”において、Mとしては、Mg, Ca, Sr, Baなどを挙げることができるが、このうち、“Mg”よりなるものは、高比表面積および高耐熱性の特性を有するので、特に好ましい。

【0017】また、前記組成“MO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”において、nは0.8以上で1.1未満が好ましい。SO<sub>x</sub>吸収の中心サイトは“M(Mg)”であり、nが0.8未満では、M(Mg)の量が少なく、SO<sub>x</sub>吸収能力が低くなるため好ましくない。一方、nが1.1以上では、MO(MgO)相が多くなり、SO<sub>x</sub>吸収には効果的ではあるが、脱離性が低くなるので好ましくない。好ましくは0.9～1.0であり、より好ましくは1.0である。

【0018】本発明で用いる「実質的にスピネル構造を有する酸化物であり、組成がMO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(但し、nは0.8以上1.1未満、Mはアルカリ土類金属である)からなる担体」は、例えば次の方法で製造することができる。

(スピネル構造を有する酸化物を得る実施の形態)酢酸マグネシウムとアルミニウムイソプロポキシドを出発原料とし、加水分解させる“ゾルゲル法”や、酢酸マグネシウムと硝酸アルミニウムを出発原料とし、アンモニアにより沈殿を生成させる“共沈法”により、前駆体複合酸化物を形成させる。そして、この前駆体複合酸化物を850℃で焼成して、“スピネル構造を有する複合酸化物”を得る。

【0019】上記実施の形態により得られる複合酸化物の比表面積は、100m<sup>2</sup>/g以上である。また、XRD構造解析では、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルに帰属される“格子定数：8.083”の回折線ピークのみが検出され、実質的にスピネル構造のみを有する。さらに、前記した前駆体を「650℃、850℃、1000℃および1200℃」で焼成した場合の比表面積は、各々「180m<sup>2</sup>/g、104m<sup>2</sup>/g、66m<sup>2</sup>/gおよび21m<sup>2</sup>/g」であった。

【0020】本発明において、前記担体に担持させる貴金属としては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)から選ばれる少なくとも1種の貴金属を使用することができる。このような貴金属を担持させることで、前記したとおり、排ガス中のSO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>から、SO<sub>3</sub>あるいはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が生成させる反応の触媒となり、そして、この反応により生成したSO<sub>3</sub>あるいはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、SO<sub>x</sub>吸収材に吸収される。上記貴金属のうち、白金(Pt)は、SO<sub>x</sub>の酸化活性が高いので、好ましい。担持量としては、担体100gに対して0.2g～40gが好ましい。

【0021】また、上記貴金属以外に、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素を担体100gあたり0.01～1モルの範囲で担持させることが好ましい。その理由は、0.01モル未満では、実質的に添加効果が得られ難く、一方、1モルを超えると、担体の細孔を閉塞して表面積が低下し、活性が低下するからである。

【0022】上記貴金属、さらには、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素を担持させる手段としては、自明の担持手段を任意に適用することができ、例え

ば、含浸法、噴霧法およびスラリー混合法を挙げることができる。

【0023】（本発明に係る排ガス浄化用触媒の実施の形態）本発明に係る排ガス浄化用触媒は、前記SO<sub>x</sub>吸収材と、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒、NO<sub>x</sub>選択還元触媒または炭化水素酸化触媒とを有してなることを特徴とする排ガス浄化触媒である。これらの触媒と特に組み合わせることにより、特に「硫黄被毒劣化」を抑制し得る排ガス浄化用触媒を提供することができる。その理由は、硫黄被毒の原因となる排ガス中の硫黄成分(SO<sub>x</sub>)が併用するSO<sub>x</sub>吸収材に吸着されるからである。

【0024】前記SO<sub>x</sub>吸収材と組み合わせて使用する“NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒、NO<sub>x</sub>選択還元触媒、炭化水素酸化触媒”については、本発明で特に限定するものではなく、任意の上記触媒を使用することができる。これらの触媒を具体的に例示すると、本発明で限定するものではないが、アルミナに白金(Pt)とバリウム(Ba)を担持してなるNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒、ゼオライトに銅(Cu)をイオン交換してなるNO<sub>x</sub>選択還元触媒、ゼオライトに白金(Pt)を担持してなる炭化水素酸化触媒を挙げることができる。

【0025】これらNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒、NO<sub>x</sub>選択還元触媒および炭化水素酸化触媒と、SO<sub>x</sub>吸収材との組み合わせ方としては、例えば、上流側にSO<sub>x</sub>吸収材を配置し、下流側にこれら触媒を配置する“直列型”、これら触媒のコート層の上層にSO<sub>x</sub>吸収材をオーバーコートする“2層型”、および、これら触媒とSO<sub>x</sub>吸収材とを混合してコート層を形成する“粉末混合型”を挙げることができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げ、また、実施例および比較例の各SO<sub>x</sub>吸収材に対する試験例を挙げ、本発明について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例により限定されるものではない。

【0027】（実施例）

(1) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の作製

酢酸マグネシウム107gおよび硝酸アルミニウム379gを1800mlのイオン交換水に溶解して原料水溶液を調製した。この原料水溶液に25%アンモニア水650g加えて沈殿物を得た。この沈殿物を大気中で850℃、5時間焼成してMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(スピネル)を作製した。得られたMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(スピネル)は、MgO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成で示すと、nが“1”であり、比表面積は104m<sup>2</sup>/gで、XRDによる構造解析の結果、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相のみであった。

【0028】(2) SO<sub>x</sub>吸収材の調製

得られたMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の粉末20gに、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を使用して、「Pt(2g)/担体(120g)」となるように、白金(Pt)を含浸担持させ、乾燥後、大気中で300℃、3時間焼成して“Pt/MgA

l<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”を得た。この“Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”を圧粉した後、破碎して0.3~0.7mmのペレット形状のSO<sub>x</sub>吸収材を調製した。

【0029】（比較例1）市販γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末を使用する点を除き、その他は前記実施例と同様にしてSO<sub>x</sub>吸収材を調製した。すなわち、市販γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末20gに、前記実施例と同様、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を使用して、「Pt(2g)/担体(120g)」となるように、白金(Pt)を含浸担持させ、乾燥後、大気中で300℃、3時間焼成して“Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”を得た。この“Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”を圧粉した後、破碎して0.3~0.7mmのペレット形状のSO<sub>x</sub>吸収材を調製した。

【0030】（比較例2）次のように作製した“MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”を使用する点を除き、その他は前記実施例と同様にしてSO<sub>x</sub>吸収材を調製した。

(1) MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の作製

MgO粉末(粒径:0.2μm)39gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(粒径:0.2μm)100gをボールミルで5時間混合し、大気中で850℃、5時間焼成して“MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”を得た。得られたMgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、MgO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成で示すと、nが“1”であり、比表面積は120m<sup>2</sup>/gであったが、XRDによる構造解析の結果によれば、一部MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相が認められるものの、MgO相とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相が大部分であった。

(2) SO<sub>x</sub>吸収材の調製

得られた“MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”の粉末20gに、前記実施例と同様、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を使用して、「Pt(2g)/担体(120g)」となるように、白金(Pt)を含浸担持させ、乾燥後、大気中で300℃、3時間焼成して“Pt/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”を得た。この“Pt/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”を圧粉した後、破碎して0.3~0.7mmのペレット形状のSO<sub>x</sub>吸収材を調製した。

【0031】（実施例および比較例1、2の各SO<sub>x</sub>吸収材に対する試験例）前記実施例および比較例1、2の各SO<sub>x</sub>吸収材に対して、次の「S付着試験」を行った。

・「S付着試験」

前記実施例および比較例1、2の各SO<sub>x</sub>吸収材を0.898g用い、処理温度:600℃、表1に示す処理ガス(リーンモデルガス)の条件下で、流通時間を変化させてS通過量を制御し、「S付着試験」を行った。その試験結果を表2に示す。なお、表2中の“実施例A”

“実施例B”は、ともに前記実施例で調製したSO<sub>x</sub>吸収材を用いるものであるが、S通過量の値が異なり、実施例Aでは「3.60mmol」、実施例Bでは「10.8mmol」の場合の試験例である。また、表2中の“S付着率(%)”は、S通過量に対する“S付着量の割合(%)”を示す。

【0032】

【表1】

【表1 S付着処理リッチモデルガスの組成 (vol%)】

	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
リッチ	7.7%	960ppm	0.15%	1.43%	0.48%	9.6%	3%	バランス

【0033】

【表2】

【表2 S付着試験結果】

	SO <sub>x</sub> 吸収材	S通過量 (mmol)	S付着量 (wt%)	S付着量 (mol/担体1mol)	S付着率 (%)
実施例 A	Pt/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.60	9.5	0.56	96.6
実施例 B	Pt/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10.8	12.2	0.79	45.6
比較例 1	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.60	2.8	0.10	23.0
比較例 2	Pt/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.8	11.1	0.72	41.4

【0034】上記表2から、S通過量が「3.60mmol」の実施例Aでは、比較例1に比して極めて高いS付着率を示すことがわかった。また、S通過量が「10.8mmol」の実施例Bでは、上記実施例Aからみると、S付着率が低い、比較例2と対比すると、高S付着率を示すことがわかった。

【0035】前記実施例Bおよび比較例1、2の各SO<sub>x</sub>吸収材に対して、更に、次の「再生処理によるS付着量変化試験」を行った。

・「再生処理によるS付着量変化試験」

前記「S付着試験」を行った実施例Bおよび比較例1、2の各SO<sub>x</sub>吸収材に対して、処理温度：750℃、処理時間：5分、表3に示す処理ガス(リッチモデルガス)の条件下で再生処理し、その際の「再生処理後S付着量」および「S脱離率」を測定した。さらに、前記表1に示

す処理ガスで再度S付着試験を行い、「S再付着量」および「再付着率」を測定した。それらの試験結果を表4に示す。

【0036】上記「再生処理によるS付着量変化試験」において、上記「再生処理後S付着量(mol/担体1mol)」は、再生処理後にSO<sub>x</sub>吸収材に残存する「S量(mol/担体1mol)」を示し、上記「S脱離率(%)」は、再生処理により前記表2に示す「S付着量(mol/担体1mol)」から減少した「S量の割合(%)」を示す。また、上記「S再付着量(mol/担体1mol)」は、2回目のS付着試験後に新たに付着した「S量(mol/担体1mol)」を示し、「再付着率(%)」は、前記表2の「S付着量(%)」に対する「S再付着量の割合(%)」を示す。

【0037】

【表3】

【表3 硫黄脱離処理リッチモデルガスの組成 (vol%)】

	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
リッチ	0%	0%	0.16%	4.5%	1.5%	10%	3%	バランス

【0038】

【表4】

【表4 再生処理試験結果】

	再生処理後S付着量 (mol/担体1mol)	S脱離率 (%)	S再付着量 (mol/担体1mol)	再付着率 (%)
実施例 B	0.024	97	0.63	80
比較例 1	0.0026	97	0.031	31
比較例 2	0.32	56	0.29	40

【0039】前記表4から、実施例Bは、高いS脱離率で、しかも極めて高い再付着率を示すことがわかった。一方、比較例1は、高いS脱離率を示すものの、再付着率は極めて低いものであった。また、比較例2は、S脱離率、再付着率とも、極めて低いものであった。

【0040】前記表2および表4から総合的にみると、本発明で特定する「結晶構造として実質的にスピネル構造を有する酸化物(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)」からなる担体を用いた実施例のSO<sub>x</sub>吸収材は、比較例1、2のSO<sub>x</sub>吸収

材に比し、次の(A)～(C)の顕著な作用効果を奏することがわかった。

(A)：S付着量が多い。

(B)：750℃のリッチ雰囲気における再生処理により、95%以上のS脱離率を示した。

(C)：再生処理後も、初期の80%の再付着率を示し、再生性が高い。

【0041】

【発明の効果】本発明に係るSO<sub>x</sub>吸収材は、以上詳記

したように、結晶構造として、実質的にスピネル構造を有する酸化物であり、組成が $MO \cdot nAl_2O_3$  (ただし、 $n$ は0.8以上1.1未満、 $M$ はアルカリ土類金属である)からなる担体に貴金属を担持してなることを特徴とする。そして、この $SO_x$ 吸収材は、排ガス中の酸素濃度が該排ガス中の被酸化成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気において、排ガス中の $SO_x$ を吸収すること、および、750℃のリッチ雰囲気における再生処理により、70%以上の $SO_x$ 吸収能力を回復し得ることを特徴とする。上記特徴とする本発明に係る $SO_x$ 吸収材によれば、高温下での使用にお

いても高比表面積を保持し、高耐熱性を有し、しかも、 $SO_x$ の吸収性に優れ、かつ吸収した $SO_x$ が分解しやすく、再生性を高めることができる $SO_x$ 吸収材を提供することができる。

【0042】また、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、上記 $SO_x$ 吸収材と、 $NO_x$ 吸蔵還元触媒、 $NO_x$ 選択還元触媒または炭化水素酸化触媒とを組み合わせることとを特徴とする。そして、これらの触媒と組み合わせることにより、特に“硫黄被毒劣化”を抑制し得る排ガス浄化用触媒を提供することができる。

# フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J	29/072	F 0 1 N	3/08 A
F 0 1 N	3/08		3/10 A
	3/10		3/18 B
	3/18		3/24 E
	3/24		3/28 3 0 1 C
	3/28	3 0 1	1 0 1 Z
		B 0 1 D	53/36 1 0 2 Z

(72) 発明者 高橋 直樹  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム (参考) 3G091 AA12 AB02 AB05 AB06 AB08  
BA11 BA14 BA15 BA20 BA39  
CB02 DA01 DA02 DA04 FB03  
FB10 FB12 FC08 GA01 GB01W  
GB01X GB01Y GB02Y GB03W  
GB03Y GB04Y GB05Y GB06W  
GB09X GB10X GB16X HA18  
HA20  
4D048 AA02 AA06 AA18 AB01 AB02  
AB03 AB05 AB07 BA01X  
BA03X BA11X BA15X BA30X  
BA35X BA41X BA42X BC01  
CC46 CC50 EA04  
4G066 AA12D AA15D AA16B AA20B  
AA28D AA61C AE19B BA32  
CA23 DA02 GA01 GA06 GA32  
4G069 AA03 BA01A BA01B BA07A  
BA07B BB02A BB02B BB04A  
BB04B BB06A BB06B BC08A  
BC10A BC10B BC13A BC13B  
BC16A BC16B BC31A BC31B  
BC69A BC75A BC75B CA07  
CA08 CA10 CA12 CA13 CA15  
EC24 EC28 EE06 EE09 ZA01A  
ZA01B ZF05A ZF05B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**